

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-252986

(43)Date of publication of application : 10.09.2003

(51)Int.Cl. C08G 69/28

(21)Application number : 2002-275770 (71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.2002 (72)Inventor : MATSUDA KOICHI
YOSHIDA HIDEKAZU
SUZUKI KENTA

(30)Priority

Priority number : 2001398024 Priority date : 27.12.2001 Priority country : JP

(54) METHOD FOR CONTINUOUSLY MANUFACTURING POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a transition metal compound- containing polyamide (polyamide resin composition) of high qualities having excellent oxygen-absorbing performances with high productivity while suppressing gelation in a polymerization step.

SOLUTION: The method for continuously manufacturing a polyamide resin composition comprises a continuous manufacturing process comprising a step for preparing a raw material, an amidation step, an initial polymerization step and a latter polymerization step, where the supply accuracy C/A (in a molar ratio) of a dicarboxylic acid (C) and a diamine (A) from the step for preparing a raw material to the amidation step is 0.975-1.025 and introduction of a transition metal compound into the polyamide resin and adjustment by an acid anhydride of the composition ratio CEG/AEG of a carboxylic end group (CEG) to an amino end group (AEG) are carried out in the latter polymerization step.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

[Scope of Claims]

1. A method for continuously producing a polyamide resin composition, comprising a continuous production process comprising a raw material blending step, an amidation step, an initial polymerization step and a late polymerization step,

being characterized in that a supply accuracy C/A (in a molar ratio) of a dicarboxylic acid (C) and a diamine (A) from the raw material blending step to the amidation step is from 0.975 to 1.025 and an introduction of a transition metal compound into a polyamide resin and an adjustment by an acid anhydride of a composition ratio CEG/AEG of a carboxylic end group (CEG) to an amino end group (AEG) are performed in the late polymerization step.

2. The method for continuously producing the polyamide resin composition according to Claim 1, being characterized in that the polyamide resin composition comprises a polyamide resin in which 40% by mol or more of a diamine component is occupied by m-xylylene diamine (MXD), a transition metal compound, a phosphorus compound and an alkali metal compound; a molar ratio P/M of a metal atom (M) of the transition metal compound to a phosphorus atom (P) of the phosphorus compound is 2 or less; and a

content of the alkali metal compound is 100 ppm or less in terms of a metal atom.

[0009]

[Mode for Carrying Out the Invention]

Hereinafter, the present invention will be described in detail. The term "continuous production process" as used herein denotes a production process which contains a raw material blending step, an amidation step, an initial polymerization step and a late polymerization step, in which the raw material blending step, the amidation step, the initial polymerization step and the late polymerization step are performed in respective apparatuses which are connected with one another such that a disposed material from an apparatus of a former step becomes a feed for an apparatus of a latter step and, then, production of from the raw material preparation to a final product (polyamide resin composition to be targeted) is continuously performed. A flow-sheet of the continuous production process is shown in FIG. 1. Hereinafter, respective steps of the process will be described in detail.

[0010] (1) Raw material blending step

A raw material blending step contains a melting tank, a storage tank and a raw material supply pump for each of a dicarboxylic acid and a diamine. Since the dicarboxylic acid is a solid, there are a melting tank 1 and a storage tank 2 for the melted carboxylic acid. Since m-xylene diamine among diamines is a substance having a low melting point, a storage tank 3 is only necessary; however, a melting tank is sometimes necessary depending on types of diamines.

[0011]

The dicarboxylic acid and diamine are each used by being melted without being in a state of an aqueous solution. For this account, it becomes unnecessary to use an aqueous solvent. It is appropriate that a melting/storage temperature of the dicarboxylic acid is from a melting point of the dicarboxylic acid to the melting point plus 20°C. When the melting/storage temperature is within this range, thermal degradation or thermal decomposition of the diamine scarcely occurs and a uniform melting is performed and, then, supply accuracy of the raw material to the next step is enhanced. Further, with reference to the storage temperature of the diamine, when the diamine becomes a liquid at room temperature, the storage temperature of the diamine is preferably the temperature of the liquid and, when the diamine is melted,

the storage temperature of the diamine is preferably a temperature of from a melting point of the diamine to the melting point plus 40°C. When the storage temperature is within this range, in a same manner as in the dicarboxylic acid, the thermal degradation or the thermal decomposition scarcely occurs and the supply accuracy of the raw material is also enhanced.

[0012]

When two types or more of the dicarboxylic acid or the diamine are used, as for melting/storage tanks, individual melting/storage tanks are blended or two types of dicarboxylic acid or diamine are previously mixed to have a predetermined copolymerization ratio therebetween. It is preferable that any raw material is kept in an inert gas atmosphere, for example, in a nitrogen atmosphere, for the purpose of suppressing a thermal oxidative decomposition.

[0013]

The dicarboxylic acid and the diamine thus adjusted are quantitatively supplied to an amidation step by raw material supply pumps 4 and 5, respectively. On this point, it is important that the supply accuracy (molar ratio) of both raw materials to the amidation step is adjusted as close to 1:1 as possible. It is necessary that a molar ratio (C/A) of the dicarboxylic acid (C) to

the diamine (A) is at least from 0.975 to 1.025. When the molar ratio comes out of this range, it becomes not only extremely difficult to control the reactions in the amidation step, initial and late polymerization steps, but also, depending on occasions, it becomes difficult to allow a final polymerization degree of the amide resin to reach a targeted polymerization degree. The molar ratio (C/A) is preferably from 0.980 to 1.020 and, more preferably, from 0.985 to 1.015. Further, it is preferable that plunger pumps are used for the raw material supply pumps 4 and 5.

[0014]

According to the invention, a final targeted polymerization degree of polyamide is a polymerization degree in which a relative viscosity thereof at 20°C at the time of melting sulfuric acid as a solvent is from 1.75 to 3.5 and, preferably, from 1.8 to 3.0. Further, the relative viscosity is a viscosity of a polyamide resin composition to be finally obtained via the late polymerization step. When the relative viscosity is less than 1.75, the polyamide resin has a low mechanical strength, while, when the relative viscosity is more than 3.5, in order to obtain such high viscosity, it is necessary to prolong a polymerization period of time in the subsequent amidation step and thereafter and, for this

account, coloration or deterioration of the polymer is generated. Still further, the polyamide resin having a relative viscosity of more than 3.5 tends to cause a gelation at the time of processing or forming.

[0020] (2) Amidation step

An amidation step is a step for obtaining a low polymer by allowing a diamine and dicarboxylic acid to be continuously supplied from a raw material blending step to be subjected to a polycondensation reaction. As for an apparatus 6 to be used in this step, that of a pipe reactor method, a static mixer method, a continuous vertical type stirring tank method or the like can be mentioned. Among these apparatuses, that of the pipe reactor method is preferred. The apparatus of the pipe reactor method has advantages in that, for example, from constitutional features, it is not necessary to perform a liquid surface control, a pressure resistance is excellent and an apparatus cost is low.

[0021]

Although reaction conditions in the amidation step vary depending on a structure, a polymerization degree or the like of a polyamide resin to be finally produced, they are, ordinarily, such that an inner temperature is

desirably from 110 to 300°C, an inner pressure is from 0 to 1 MPa, a retention period of time in the pipe is preferably from 5 to 120 minutes. When the reaction conditions come out of these ranges, the polymerization degree of the low polymer to be obtained comes to be unduly low, or the thermal degradation of the polymer or a sharp increase of the apparatus cost is invited. As for more desirable reaction conditions, the inner temperature is from 120 to 290°C and, more desirably, from 130 to 280°C; the inner pressure is from 0 to 0.9 MPa and, more desirably, from 0 to 0.8 MPa; and the retention period of time is from 10 to 110 minutes and, more desirably, from 15 to 100 minutes.

[0022]

The dicarboxylic acid and the diamine supplied from the raw material blending step are subjected to a polycondensation reaction in the apparatus 6, to thereby form a low polymer in which a polymerization degree in terms of relative viscosity is from 1.20 to 1.80 and, more preferably, from 1.25 to 1.80. The relative viscosity at this point means that at 20°C at the time of melting sulfuric acid as a solvent. Control of the polymerization degree of such low polymer can be performed by adjusting the above-described inner temperature, the inner pressure and the retention period of time. Further, control of the

retention period of time can be performed by changing supply quantities of raw materials, or changing a pipe diameter, a pipe length or the like when a pipe reactor is employed.

[0023] (3) Initial polymerization step

The initial polymerization step is a step for enhancing a polymerization degree of a polymer by evaporating condensed water in the polymer (low polymer) obtained via amidation step or water used in adjusting a salt concentration. On this point, the polymerization degree of the polymer (polyamide) is allowed to be in the range of, in terms of relative viscosity, from 1.50 to 2.10 and, preferably, from 1.60 to 2.05. When the relative viscosity is less than 1.50, the polymerization degree is unduly low and a load in the subsequent step becomes large, while, when the relative viscosity is more than 2.10, in order to obtain such a high viscosity, the retention period of time in an reaction apparatus (tank) comes to be unduly long and, then, gelation or thermal degradation tends to occur. Further, the above-described relative viscosity is a relative viscosity at 20°C at the time of melting sulfuric acid as a solvent.

[0024]

As for apparatuses 7 to be used in the initial polymerization step, a vertical type stirring tank, a

centrifugal thin film type evaporator and the like can be described. Among these apparatuses, the vertical type stirring tank which is convenient in controlling reaction conditions is preferred.

[0025]

As for reaction conditions in the initial polymerization step, the inner temperature is, desirably, a melting point of polyamide (polymer) plus 40°C or less, more desirably the melting point plus 35°C or less and, particularly desirably, the melting point plus 30°C or less with a lower limit being the melting point of the polyamide resin; the inner pressure is, desirably, from 0 to 1 MPa, more desirably from 0 to 0.9 MPa and, particularly desirably, from 0 to 0.8 MPa; and the retention period of time is desirably from 10 to 150 minutes, more desirably from 15 to 140 minutes and, particularly desirably, from 20 to 130 minutes. When the reaction conditions are within these ranges, the polymer having a targeted polymerization degree can easily be obtained, thermal degradation of the polymer scarcely occurs and, then, productivity is improved. The polymerization degree of the polymer to be produced in this step can be controlled by changing the inner temperature, the inner pressure and the retention period of time.

[0026] (4) Late polymerization step

In the late polymerization step, a polymerization degree of the polymer (polyamide) obtained via the initial polymerization step can be increased up to a desired final polymerization degree and, at the same time, a transition metal compound is added to the polymer and a CEG/AEG (molar ratio) of the composition, namely, a carboxylic end group (CEG) and an amine end group (AEG) is adjusted to be in a desired value.

As for apparatuses 8 to be used in this step, a twin-screw extruder, a single-screw extruder or the like can be used. Among other things, the twin-screw extruder which is excellent in kneading performance and easy in controlling the reaction or in adjusting the end group is preferred.

[0027]

Although reaction conditions in the late polymerization step vary depending on a structure or a polymerization degree of a targeted final polyamide resin and the CEG/AEG, it is preferable that a resin temperature in the step is from a melting point of a polyamide resin to the melting point of the polyamide resin plus 50°C; a vent vacuum degree is from 1 to 750 hPa; and a retention period of time is from 1 to 30 minutes. When the reaction is performed within these reaction conditions, the

polyamide resin having a desired polymerization degree and a CEG/AEG (molar ratio) can easily be obtained and, further, the thermal degradation or generation of a tertiary nitrogen can be suppressed, to thereby enhance the productivity. As for more desirable conditions, the resin temperature is from the melting point of the polyamide resin to the melting point of the polyamide resin plus 45°C; the vacuum degree is from 1 to 700 hPa; and the retention period of time is from 15 to 25 minutes (particularly desirably from 2 to 20 minutes). Control of the polymerization degree of the polymer in this step can be performed by changing the resin temperature, the vent vacuum degree, a screw rotation number and the retention period of time.

[0033]

According to the method of the invention, a production time required from a start of loading of the raw material to the amidation step to taking out of the polymer (polyamide resin composition) is ordinarily from 300 to 30 minutes and preferably from 70 to 40 minutes. In such a short period of time as described above, the polyamide resin composition of high polymer having an excellent oxygen absorbing performance can be obtained.

Further, the polyamide resin composition of high quality in which an amount of a residue left inside the apparatus in a polymerization process is small; the residue is not allowed to gelate by a thermal history; an amount of a foreign matter is small; and gelation scarcely occurs even when heated at the processing/forming process can be obtained.

[0034]

The production method according to the invention can be applied to the production of various types of polyamides and is preferably used for production of a polyamide resin in which at least 40% by mol of the diamine component is occupied by m-xylylene diamine (hereinafter, referred to also as "MXD"). Namely, the polyamide resin in which MXD in the diamine component is 40% by mol or more tends to gelate and such gelation can sufficiently be suppressed.

[0035]

Further, examples of other diamine components than MXD in the polyamide resin in which MXD in the diamine component is 40% by mol or more of the diamine component is occupied by MXD include aliphatic diamines such as ethylene diamine, 1,2-propylene diamine, trimethylene diamine, tetramethylene diamine, pentamethylene diamine, octamethylene diamine, nonamethylene diamine and

decamethylene diamine; alicyclic diamines such as cyclohexane diamine, bis(4-aminocyclohexyl)methane; and aromatic diamines such as p-xylylene diamine. Other diamine components than the MXD may be used either each singly or in combinations of two types or more at given ratios and can be used in the range of less than 60% by mol in an entire diamine component.

[0036]

Examples of the dicarboxylic acids include aliphatic dicarboxylic acids such as adipic acid, sebacic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, undecanoic acid, undecanedioic acid, dodecanedioic acid and a dimer acid; alicyclic dicarboxylic acids such as 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid; and aromatic dicarboxylic acids such as terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, xylylene dicarboxylic acid and naphthalene dicarboxylic acid. Among these dicarboxylic acids, adipic acid (hereinafter, referred to also as "AA"), sebacic acid (hereinafter, referred to also as "SA") and isophthalic acid (hereinafter, referred to also as "IPA") are preferred. The dicarboxylic acid components can be used either each singly or in combinations of two types or more at given ratios. When two types or more thereof are used in

combinations, any two types or three types selected from among AA, SA and IPA are preferably used.

[0055]

EXAMPLE 1

In a continuous production process of a polyamide resin as shown in FIG. 1, an AA mixture in which 0.876 g of sodium hypophosphite and 0.183 g of sodium acetate were dissolved in adipic acid (AA) which had been melted at 170°C, and m-xylene diamine (MXD) which had been heated at 60°C were quantitatively supplied to an amidation step containing a pipe reactor having a pipe diameter of 20A and a pipe length of 13.5 m via plunger pump at supply quantities of 3039 g/hr and 2828 g/hr, respectively (raw material blending step).

[0056]

The amidation step was performed while an inner temperature was controlled to be at from 170°C to 240°C, an inner pressure at 0.15 MPa and a retention period of time in 50 minutes.

[0057]

A low polymer produced in the amidation step was continuously supplied to an initial polymerization step containing a vertical type stirring tank and allowed to be

retained in 60 minutes therein under reaction conditions that an inner temperature was controlled to be at 265°C and an inner pressure at 0.15 MPa, to thereby allow the low polymer to have a higher polymerization degree (initial polymerization step).

[0058]

The polymer subjected to the initial polymerization step was continuously supplied to a twin-screw extruder (trade name: TEM-37BS; manufactured by Toshiba Machine Co., Ltd.) in which the resin temperature was controlled to be at 265°C, the vent vacuum degree at 660 hPa and the screw rotation number at 100 rpm. Addition of a Co compound and adjustment of the CEG/AEG by adding an acid anhydride compound were quantitatively performed through a feeder 4 minutes after such supply of the polymer. The retention period of time in the twin-screw extruder was about 7 minutes. The polymer thus obtained was ejected in water in a strand state and, then, cut into a chip state. The resultant polymer in chip state is hereinafter referred to also as a polyamide resin composition A (late polymerization step).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-252986
(P2003-252986A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 G 69/28

識別記号

F I
C 0 8 G 69/28

テーマコード(参考)
4 J 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-275770(P2002-275770)
(22) 出願日 平成14年9月20日(2002.9.20)
(31) 優先権主張番号 特願2001-398024(P2001-398024)
(32) 優先日 平成13年12月27日(2001.12.27)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003160
東洋紡績株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(72) 発明者 松田 幸一
福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株
式会社ポリマー開発センター内
(72) 発明者 吉田 秀和
大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
東洋紡績株式会社本社内
(74) 代理人 100080791
弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物の連続製造法

(57) 【要約】

【課題】 重合過程でのゲル化を抑制して、高品質で、かつ、優れた酸素吸収能を有する、遷移金属化合物含有ポリアミド（ポリアミド樹脂組成物）を、高い生産性で製造できる方法を提供する。

【解決手段】 連続製造プロセスが原料調合工程、アミド化工程、初期重合工程および後期重合工程から構成され、原料調合工程からアミド化工程へのジカルボン酸（C）とジアミン（A）の供給精度C/A（モル比）が0.975～1.025であり、かつ、ポリアミド樹脂への遷移金属化合物の導入および酸無水物による末端カルボキシル基（CEG）と末端アミノ基（AEG）の組成比CEG/AEGの調整を後期重合工程で行なうことを特徴とするポリアミド樹脂組成物の連続製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 連続製造プロセスが原料調合工程、アミド化工程、初期重合工程および後期重合工程から構成され、原料調合工程からアミド化工程へのジカルボン酸

(C) とジアミン (A) の供給精度 C/A (モル比) が 0.975~1.025 であり、かつ、ポリアミド樹脂への遷移金属化合物の導入および酸無水物による末端カルボキシル基 (CEG) と末端アミノ基 (AEG) の組成比 CEG/AEG の調整を後期重合工程で行なうことを特徴とするポリアミド樹脂組成物の連続製造法。

【請求項 2】 ポリアミド樹脂組成物が、ジアミン成分の 40 モル%以上が、m-キシリレンジアミン (MXD) からなるポリアミド樹脂、遷移金属化合物、リン化合物およびアルカリ金属化合物を含有し、遷移金属化合物の金属原子 (M) とリン化合物のリン原子 (P) との原子比 P/M が 2 以下で、かつアルカリ金属化合物の含有量が金属原子として 100 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のポリアミド樹脂組成物の連続製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸素吸収能に優れ、脱酸素性を有するフィルム、シート、容器、包装袋などとして、また脱酸素剤としても有効に使用することができるポリアミド樹脂組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】食品、飲料品、医薬品、化粧品、精密電子部品などの中には、酸素と容易に反応してそれ自身の性能を劣化させる酸素感受性物質が多く存在するが、かかる酸素感受性物質の保存安定化を目的として、少量の遷移金属化合物を含有する被酸化性ポリマーの酸化反応によって酸素分子を捕獲することが知られ、このような酸素吸収能をもつ樹脂として、具体的には、メタキシリレンジアミンとアジピン酸とから得られる m-キシリレンジアミド (MXD-6) に遷移金属化合物を含有させた、遷移金属化合物含有 MXD-6 等のポリアミド樹脂が知られている (例えば、特許文献 1、2 参照)。

【0003】ところで、ポリアミド樹脂の製造法としては、ジカルボン酸塩の水溶液とジアミンとからアミノカルボン酸塩の水溶液を経て製造する方法が従来から一般的に実施されている。この方法によれば、ジカルボン酸とジアミンとのモルバランスの調整が容易であるが、生産性があまり上がらず、またコスト高でもある。よって、最近では、生産性やコストダウンを目的に、ジアミンとジカルボン酸とを熔融状態で反応させて製造する方法 (例えば、特許文献 3 参照) やアミノカルボン酸塩の水溶液からの連続製造法が提案されている (例えば、特許文献 4 参照)。

【0004】本発明者等は、特許文献 3 に記載された方法で、遷移金属化合物含有ポリアミド樹脂の製造を試み

たが、釜残留物を多く生成するために、生産性が低下し、また、釜残留物が熱履歴を受けることでゲル化し、その結果、不溶、不融性の異物が、生成するポリアミド樹脂に混入して、ポリアミド樹脂の加工・成形時ににおいてゲル化が起こるという問題を生じた。そこで、一般に安定化剤 (ゲル化防止剤) として知られているリン化合物およびアルカリ金属化合物を添加したが、ゲル化は十分に抑制されず、また、ポリアミド樹脂が十分に高い酸素吸収能を示さなかった。

10 【0005】

【特許文献 1】特開平 2-500846 号公報

【特許文献 2】特開平 3-762 号公報

【特許文献 3】特開平 7-324130 号公報

【特許文献 4】特開昭 53-88093 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑み、重合過程でのゲル化を抑制して、高品質で、かつ、優れた酸素吸収能を有する、遷移金属化合物含有ポリアミド (ポリアミド樹脂組成物) を、高い生産性で製造できる方法を提供することを目的とする。

20

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、ポリアミド樹脂 (以下、単にポリアミドともいう) の製造時の問題であるゲル化は製造過程で発生する三級アミンにあることを発見し、三級アミンを製造過程でなるべく発生させないような方法を検討した結果、重合原料の調合、重合原料のアミド化反応およびアミド化して得られる重合体 (ポリアミド) の高重合度化を、それぞれ個別の設備で行うこと、重合原料 (ジアミンとジカルボン酸) を熔融状態で用い、かつ、ジカルボン酸とジアミンの配合比を一定に制御して反応させること、および、重合体 (ポリアミド) の高重合度化の最終段階で遷移金属化合物を添加するとともに、末端カルボキシル基 (CEG) と末端アミノ基 (AEG) の組成比の調整を行うこと、によって、ゲル化を抑制しながら、十分に高い酸素吸収能を有する、十分に高い重合度のポリアミドが得られることを知見し、かかる知見に基づき本発明を完成するに至った。

30

40

【0008】すなわち、本発明によれば、連続製造プロセスが原料調合工程、アミド化工程、初期重合工程および後期重合工程から構成され、原料調合工程からアミド化工程へのジカルボン酸 (C) とジアミン (A) の供給精度 C/A (モル比) が 0.975~1.025 であり、かつ、ポリアミドへの遷移金属化合物の導入および酸無水物による末端カルボキシル基 (CEG) と末端アミノ基 (AEG) の組成比 CEG/AEG の調整を後期重合工程で行なうことを特徴とするポリアミド樹脂組成物の連続製造法が提供される。

【0009】

【発明の実施形態】以下、本発明を詳しく説明する。本

50

発明で使用する連続製造プロセスとは、原料調合工程、アミド化工程、初期重合工程および後期重合工程で構成され、原料調合工程、アミド化工程、初期重合工程および後期重合工程は、それぞれ、個別の設備で行われ、個々の設備は、前工程の設備からの排出物が後の工程の設備への供給物となるように互いに連結されていて、原料調合から最終製品（目的のポリアミド樹脂組成物）の生成までが連続的に行われる製造プロセスである。かかる連続製造プロセスのフローシートを図1に示す。以下、各工程毎にその詳細を説明する。

【0010】①原料調合工程

原料調合工程は、ジカルボン酸およびジアミンの溶解槽、貯蔵槽および原料供給ポンプとで構成される。ジカルボン酸は固体であることから溶解槽1と溶解されたカルボン酸の貯蔵槽2とがある。ジアミンのうちm-キシレンジアミンは低融点物質であるので貯蔵槽3のみでよいが、ジアミンの種類によっては溶解槽が必要な場合もある。

【0011】ジカルボン酸およびジアミンは水溶液とせず溶解して用いる。こうすることによって、水溶媒が不要となる。ジカルボン酸の溶解・貯蔵温度は（ジカルボン酸の融点）～（該融点+20℃）が適当である。溶解・貯蔵温度がこの範囲内であると、ジカルボン酸の熱劣化や熱分解がほとんど起こらず、また、均一溶解となり、次工程への原料供給精度が高まる。また、ジアミンの貯蔵温度は、ジアミンが室温で液体の場合はその温度で貯蔵され、溶解される場合は（ジアミンの融点）～（該融点+40℃）が望ましい。この範囲内であると、ジカルボン酸の場合と同様に、ジアミンの熱劣化や熱分解がほとんど起こらず、また原料供給精度も上がる。

【0012】ジカルボン酸あるいはジアミンをそれぞれ2種以上用いる場合は、溶解・貯蔵槽はそれぞれ個別の溶解・貯蔵槽を用意するか、もしくは所定量の共重合比となるように2種のジカルボン酸あるいはジアミンとなるように、予め調合しておく。いずれの原料とも、熱酸化分解を抑制する目的で不活性ガス雰囲気下、例えば、窒素雰囲気下におくことが望ましい。

【0013】このように調整されたジカルボン酸とジアミンは、それぞれの原料供給ポンプ4、5によって次工程のアミド化工程へ定量的に供給される。この時重要なことは、両原料のアミド化工程への供給精度（モル比）をできるだけ1：1に調整することであり、少なくともジカルボン酸（C）のジアミン（A）に対するモル比（C/A）が0.975～1.025であることが必要である。モル比（C/A）がこの範囲からはずれると、アミド化工程および初期、後期重合工程における反応制御が非常に困難となるだけでなく、場合によっては最終的なポリアミド樹脂の重合度を目標とする重合度まで到達できないこともある。当該モル比（C/A）は、望ましくは0.980～1.020、更に望ましくは0.9

85～1.015である。なお、原料供給ポンプ4、5としてはプランジャーポンプの使用が望ましい。

【0014】本発明において、最終的なポリアミドの目標とする重合度は、溶媒に硫酸を使用した20℃での相対粘度が1.75～3.5、好ましくは1.8～3.0の重合度である。なお、当該相対粘度は後期重合工程を経て最終的に得られるポリアミド樹脂組成物の粘度である。当該相対粘度が1.75未満では、ポリアミド樹脂は機械的強度が低いものとなり、3.5を超える場合、そのようなものを得るには、次工程のアミド化工程以降での重合時間を長くしなければならず、そのためにポリマーの着色や劣化を生じてしまう。また、相対粘度が3.5を超えるポリアミド樹脂は加工、成形時においてゲル化が起こりやすくなる。

【0015】当該原料調合工程において、ポリアミド樹脂の熱酸化分解やゲル化の抑制のために、あるいは、重合触媒として、アルカリ金属化合物およびリン化合物を添加するのが好ましい。また塩濃度の調整を目的として水溶媒をそれぞれに添加することも可能である。水溶媒を添加する場合、その量はジカルボン酸およびジアミンに対して20重量%以下、好ましくは18重量%以下である。

【0016】アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属を含む化合物であり、例えば、次亜リン酸や亜リン酸のアルカリ金属塩（カリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩等）およびそれらの水和物、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等）、酢酸ナトリウム、酢酸ナトリウム・3水和物、酢酸カリウム、酢酸リチウム・2水和物等が挙げられ、なかでも、次亜リン酸ナトリウムおよびその水和物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酢酸ナトリウムが好ましい。これらはいずれか1種または2種以上の化合物を併用してもよい。

【0017】アルカリ金属化合物の使用量は、金属原子としてポリアミド樹脂中100ppm以下が好ましく、90ppm以下がより好ましく、とりわけ好ましくは80ppm以下である。アルカリ金属化合物の量が金属原子として100ppmを超えると、ポリアミド樹脂の酸素吸収能が大きく低下するおそれがあり、好ましくない。一方、下限は5ppm以上が好ましく、さらに好ましくは8ppm以上である。

【0018】リン化合物としては、たとえば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸およびそのエステル、リチウム、ナトリウム、カリウムの塩、ホスフィン酸およびそのアルキル、アリール置換ホスフィン酸などが挙げられる。なかでも、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム塩、トリメチルホスファイトおよびトリエチルホスファイトが好ましく使用される。これらはいずれか1種または2種以上の化合物を併用してもよい。なお、前記のアルカリ金属化合物として次亜リン酸や亜リ

ン酸のアルカリ金属塩を使用する場合、それは本発明において、アルカリ金属化合物およびリン化合物を使用していることを意味する。すなわち、本発明において当該次亜リン酸や亜リン酸のアルカリ金属塩を使用する場合、アルカリ金属の使用量としても、リン化合物の使用量としても、計算される。

【0019】リン化合物の使用量は、そのポリアミド樹脂中のリン原子(P)と後述の後期重合工程で添加する遷移金属化合物によるポリアミド樹脂中の金属原子

(M)との原子比P/Mが2以下となるようにするのが好ましい。リン化合物の量が遷移金属化合物に対して多くなればなるほど酸素吸収能が低下するが、リン原子と遷移金属原子との原子比P/Mが2以下であれば、酸素吸収能に大きく影響せず、リン化合物の添加によるポリアミド樹脂の熱酸化分解やゲル化の防止効果が発現する。P/Mが2を超えると、遷移金属化合物の触媒作用は著しく低下するので好ましくない。P/Mの望ましい原子比は1.9以下、さらに望ましくは1.8以下である。一方重合反応促進の観点から、P/Mは0.1以上が好ましく、さらに好ましくは0.2以上である。

【0020】②アミド化工程

アミド化工程は、原料調合工程から連続的に供給されてくるジアミンとジカルボン酸を重縮合させて低重合体を得る工程である。この工程で使用される設備6としてはパイプリアクター方式のもの、スタティックミキサー方式のもの、連続縦型攪拌槽方式のものなどを挙げることができる。なかでもパイプリアクター方式のものが好ましい。パイプリアクター方式の特徴は、その構造上液面制御が不要、耐圧性が優れる、および設備費が安価であるなどの長所がある。

【0021】アミド化工程での反応条件は、最終的に製造するポリアミド樹脂の構造や重合度等によっても異なるが、通常、望ましくは内温が110～300℃、内圧が0～1MPa、パイプ内滞留時間が好ましくは5～120分である。反応条件がこれらの条件からはずれると、得られる低重合体の重合度が低すぎたり、重合体の熱劣化や設備費の高騰を招く。さらに望ましい反応条件は、内温が120～290℃、更に望ましくは130～280℃、内圧が0～0.9MPa、更に望ましくは0～0.8MPa、滞留時間が10～110分、更に望ましくは15～100分である。

【0022】原料調合工程から供給されたジカルボン酸とジアミンは、装置6内で重縮合反応して、相対粘度で表す重合度が、好ましくは1.20～1.80、さらに好ましくは1.25～1.80の低重合体を形成する。ここでの相対粘度は溶媒に硫酸を使用した20℃での相対粘度である。かかる低重合体の重合度の制御は、上記した内温、内圧および滞留時間によって調整できる。また、滞留時間の制御は、原料供給量を変化させたり、パイプリアクターを使用する場合はそのパイプ径、パイプ

長を変化させることによって行うことができる。

【0023】③初期重合工程

該初期重合工程は、アミド化工程を経て得られた、重合体(低重合体)中の縮合水や、塩濃度の調整に使用した水を留出することによって、重合体の重合度を高める工程である。ここで、高重合度化された重合体(ポリアミド)の重合度は、相対粘度が1.50～2.10、好ましくは1.60～2.05となるようにする。相対粘度が1.50未満では、重合度が低すぎるために次工程での負担が大きくなる。一方、相対粘度が2.10より大きいと、そのようなものを得るには、反応設備(槽)内の滞留時間が長くなりすぎ、ゲル化や熱劣化が起こりやすくなる。なお、上記相対粘度は溶媒に硫酸を使用した20℃での相対粘度である。

【0024】当該初期重合工程で使用する設備7は、縦型攪拌槽、遠心薄膜式蒸発機などを挙げることができる。なかでも反応条件の制御が簡便な縦型攪拌槽が好ましい。

【0025】当該初期重合工程における反応条件は、内温が、望ましくは(ポリアミド(重合体)の融点+40℃)以下、更に望ましくは(該融点+35℃)以下、特に望ましくは(該融点+30℃)以下であり、下限はポリアミド樹脂の融点である。内圧は、望ましくは0～1MPa、更に望ましくは0～0.9MPaであり、特に望ましくは0～0.8MPaであり、滞留時間は、望ましくは10～150分、さらに望ましくは15～140分、特に望ましくは20～130分である。反応条件がこれらの条件内であると、目的とする重合度をもつ重合体が容易に得られ、重合体の熱劣化が起こりにくく、生産性も改善される。この工程で生成する重合体の重合度は、内温、内圧及び滞留時間を変えることによって制御できる。

【0026】④後期重合工程

当該後期重合工程では、初期重合工程を経て得られた、重合体(ポリアミド)の重合度を所望とする最終の重合度まで高める一方、これと同時に当該重合体に遷移金属化合物を添加するとともに、末端カルボキシル基(CEG)と末端アミノ基(AEG)の組成CEG/AEG(モル比)を所望の値に調整する。この工程で使用する設備8としては、二軸ルーダー、一軸ルーダーなどが使用できる。とりわけ、混練効果に優れしかも反応の制御や末端基調整が容易な二軸ルーダーが好ましい。

【0027】後期重合工程の反応条件は、目的とする最終のポリアミド樹脂の構造や重合度およびCEG/AEGによっても異なるが、工程中の樹脂温度は(ポリアミド樹脂の融点)～(ポリアミド樹脂の融点+50℃)、ベント真空度は1～750hPa、滞留時間は1～30分が望ましい。反応がこれらの条件内で行われる場合は、所望する重合度およびCEG/AEG(モル比)をもつポリアミド樹脂が容易に得られ、また熱劣化や三級

窒素の発生が押さえられ、生産性が向上する。さらに望ましい条件は、樹脂温度が（ポリアミド樹脂の融点）～（ポリアミド樹脂の融点+45℃）、真空度が1～700hPa、滞留時間が1.5～25分（特に望ましくは2～20分）である。この工程での重合体の重合度の制御は、樹脂温度、ベント真空度、スクリー回転数、滞留時間によって制御できる。

【0028】遷移金属化合物としては、酢酸、プロピオン酸、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アジピン酸、セバシン酸などの脂肪族カルボン酸金属塩、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸などの芳香族カルボン酸金属塩、アセチルアセトネート錯体、フタロシアニン錯体などが挙げられる。とりわけ、酢酸、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ステアリン酸の金属塩、特にコバルト塩が望ましい。

【0029】酸素吸収能の発現に対する遷移金属の必要量は目的とする用途やシェルフライフによって異なるが、金属原子としてポリアミド樹脂に対して50～50,000ppmである。その量が50ppm未満では触媒効果が小さすぎ、酸素吸収能が劣る傾向にあり、逆に50,000ppmを超えると、ポリアミド樹脂の劣化を促進するだけでなく、成形品の品質や外観が損なわれたりする場合がある。好ましい範囲としては80～40,000ppm、さらに好ましくは100～35,000ppmである。

【0030】本発明において、末端カルボキシル基（CEG）と末端アミノ基（AEG）の組成CEG/AEG（モル比）の調整は、末端アミノ基変性剤の添加により行うのが好ましく、末端アミノ基（AEG）と反応性の高い酸無水化合物を用いるのがより好ましい。酸無水化合物の具体例としては、無水酢酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等を挙げることができる。なかでも、無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸が好ましい。酸無水化合物の必要量は、所望するCEG/AEGによっても異なるが、AEGの0.5倍当量～2倍当量が望ましい。0.5倍当量未満では、CEG/AEG調整時の揮発や飛散を考えれば少なすぎ、逆に2

【0031】酸無水化合物の添加は、後期重合工程の初期でも、反応中でも、最終段階のいずれでも行いえるが、重合体（ポリアミド樹脂）の重合度が所望する重合度に達した直後に添加するのが好ましい。

【0032】本発明において、好ましいCEG/AEGは1.2以上である。CEG/AEGを1.2以上とすることにより酸素吸収能は大幅に増大する。さらに望ま

しいCEG/AEGは1.3以上である。上限は特に限定されないが、好ましくは100以下、更に好ましくは90以下である。

【0033】本発明の方法によれば、原料のアミド化工程への投入開始からポリマー（ポリアミド樹脂組成物）の取り出しまでに要する製造時間は、通常300～30分、好ましくは270～40分であり、かかる短時間で、優れた酸素吸収能を有する高重合度のポリアミド樹脂組成物を製造できる。また、重合過程における設備内の残留物が少なく、残留物が熱履歴を受けてゲル化することがないので、異物混入が少なく、加工・成形過程での加熱によってもゲル化を生じにくい、高品質のポリアミド樹脂組成物が得られる。

【0034】本発明の製造方法は、種々のポリアミドの製造に適用できるが、ジアミン成分の少なくとも40モル%がm-キシリレンジアミン（以下、MXDともいう）からなるポリアミド樹脂の製造に好適である。すなわち、ジアミン成分におけるMXDが40モル%以上のポリアミド樹脂はゲル化しやすく、そのゲル化を十分に抑制できる。

【0035】なお、当該ジアミン成分の40モル%以上がMXDからなるポリアミド樹脂におけるMXD以外のジアミン成分としては、例えば、エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類；シクロヘキサンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン類；p-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン等が挙げられる。当該MXD以外のジアミン成分は、単独で使用しても2種以上を任意の割合で組み合わせて使用してもよく、全ジアミン成分中、60モル%未満の範囲で使用される。

【0036】ジカルボン酸成分としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカン酸、ウンデカジオン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、キシリレンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、アジピン酸（以下、AAともいう）、セバシン酸（以下、SAともいう）、イソフタル酸（以下、IPAともいう）が好ましい。当該ジカルボン酸成分は、いずれか1種を単独で使用しても2種以上を任意の割合で組み合わせて使用してもよい。2種以上を組み合わせて使用する場合、AA、SAおよびIPAの中から選ばれるいずれか2種もしくはこれら3種を組

み合わせて使用するのが好ましい。

【0037】上記ジアミン成分やジカルボン酸成分以外に、ε-カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類；アミノカブロン酸、アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸類も共重合成分として使用してもよい。

【0038】

【実施例】次に本発明を実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明における測定、評価方法を以下に示す。

【0039】(1) 遷移金属、アルカリ金属およびリン 10 の定量

【遷移金属（コバルト）の定量】試料を白金ルツボにて灰化・分解し、6mol/L塩酸を加えて蒸発乾固する。1. 2mol/L塩酸で溶解し、島津製作所（株）製ICPS-2000を使用してICP発光分析法により定量する。

【0040】【アルカリ金属の定量】試料を白金ルツボにて灰化・分解し、6mol/L塩酸を加えて蒸発乾固する。1. 2mol/L塩酸で溶解し、島津製作所 *

分析カラム : モレキュラーシーブス 13XS φ2.6mm×3m

温度 : 注入口および検出器 60℃

カラム 30℃

検出器 : TCD

検出電流 : 100mA

キャリアガス : ヘリウム 40ml/分

ガスタイトシリンジで内部ガスを採取したバイアル瓶は直ちに開栓、空気置換後密栓し、2日ごとに10日間この操作を繰り返す。表1中の酸素吸収量は、2日ごと10日間の積算酸素吸収量をポリアミド樹脂組成物1g当りのmmol数で表示した。

【0043】(3) ポリアミド樹脂およびポリアミド樹脂組成物のCEG含有量の測定 *

$$CEG (meq/kg) = \frac{(A-B) \times N \times f}{W \times 1000} \times 10^3$$

【0045】A : 滴定量 (ml)

B : 溶媒のブランク滴定量 (ml)

N : エタノール性水酸化カリウムの濃度 (mol/L)

f : エタノール性水酸化カリウムのファクター

W : 試料重量

【0046】(4) ポリアミド樹脂およびポリアミド樹脂組成物のAEG含有量測定ポリアミド樹脂 *

$$AEG (meq/kg) = \frac{(A-B) \times N \times f}{W \times 1000} \times 10^3$$

【0048】A : 滴定量 (ml)

B : 溶媒のブランク滴定量 (ml)

N : エタノール性塩酸の濃度 (mol/L)

f : エタノール性塩酸のファクター

W : 試料重量

【0049】ポリアミド樹脂組成物

* (株) 製AA-640-12原子吸光測定装置を使用して定量する。

【0041】【リンの定量】試料を硫酸・過酸化水素水で湿式分解し、リンを正リン酸とする。ついで1mol/L硫酸溶液中でモリブデン酸塩と反応させてリンモリブデン酸とし、これを硫酸ヒドラジンで還元して生ずるヘテロポリ青の830nmの吸光度を島津製作所（株）製UV-150-02吸光光度計で測定、比色定量する。

【0042】(2) 酸素吸収能

粒径約10μmに粉碎したポリアミド樹脂組成物3gと水3mlを120mlバイアル瓶に入れシリコンパッキンで密閉し、25℃の恒温槽中に静置する。2日後、ガスタイトシリンジを用いて0.5mlの内部ガスを採取し、島津製作所（株）製ガスクロマトグラフGC-8Aを使用して酸素吸収量を測定する。酸素濃度は窒素に対する面積比率より求める。ガスクロマトグラフの測定条件は以下のとおりである。

※試料0.2gにベンジルアルコール10mlを加え、180±5℃にて5分間で溶解させる。溶解液を水中にて15秒間冷却し、フェノールフタレンを指示薬として1/2規定エタノール性水酸化カリウムで滴定する。

30 【0044】

【数1】

※

★試料0.6gをフェノール/エタノール（容積比4/1）50mlに溶解し、水/エタノール（容積比3/2）20mlを加え、指示薬メチルオレンジを加え、1/10規定エタノール性塩酸水溶液で滴定する。

【0047】

【数2】

測定法はポリアミド樹脂に準ずる。ただ、遷移金属と塩酸が反応して実際のAEGより高い値となるので、遷移金属に要した塩酸量（C）を差し引いた。

【0050】

【数3】

$$AEG \text{ (meq/kg)} = \frac{(A-B) \times N \times f}{W \times 1000} \times 10^6 - C$$

【0051】C：遷移金属の原子価量 (meq/kg)

【0052】(5) ポリアミド樹脂およびポリアミド樹脂組成物の相対粘度 (Rv) の測定

ポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物 0.25 g を 96% の硫酸 (溶媒) 25 ml に溶解して試料溶液とした。該試料溶液 10 ml を 20℃ でオストワルド粘度管にて落下秒数を測定した。溶媒も同様に落下秒数を測定し、下記式より相対粘度 (Rv) を求める。

【0053】 $Rv = t/t_0$

(式中、 t_0 は溶媒の落下秒数、 t は試料溶液の落下秒数を示す)

【0054】(6) ゲル化時間

ゲル化時間とは加熱された試料がゲル化するまでに要する時間であり、この値が大きいほど、ゲル化しにくく、また、不溶・不融性の異物が少ないことを意味する。内容量約 20 ml の枝付き試験管に 100℃ で 2 時間減圧乾燥した試料 3 g を入れ、減圧窒素置換を 3 回行なった後、30 ml/分の窒素ガスを流しながら、260℃ 恒温のオイルバス中に浸漬し所定時間加熱を行なった。そして、かかる加熱処理した試料 0.25 g を 96% 硫酸 25 ml に室温下 16 時間溶解した時、不溶物を視認するまでに要した時間を測定する。本発明において、ゲル化時間は長ければ長いほど望ましいが、8 時間以上が望ましく、8.5 時間以上が特に望ましい。

【0055】実施例 1

図 1 で示されるポリアミド樹脂の連続製造プロセスにおいて、170℃ で溶融したアジピン酸 (AA) に、0.876 g の次亜リン酸ソーダおよび 0.183 g の酢酸ナトリウムを溶解した AA 混合物を 3039 g/hr の供給量で、60℃ に加熱したメタキシレンジアミン (MXD) を 2828 g/hr の供給量で、パイプ径 20 A、パイプ長 13.5 m のパイプリアクターからなるアミド化工程へプランジャーポンプを通して定量供給した (原料調合工程)。

【0056】アミド化工程は、内温が 170℃ → 240℃、内圧が 0.15 MPa に制御され、滞留時間は 50 分であった。

【0057】アミド化工程で生成した低重合体は縦型攪拌槽よりなる初期重合工程に連続的に供給され、内温 265℃、内圧 0.15 MPa に制御された反応条件下で 60 分間滞留させ、高重合度化を行なった (初期重合工程)。

【0058】初期重合工程を経た重合体は、樹脂温度 265℃、ベント真空度 660 hPa、スクリュウ回転数 100 rpm に制御された東芝機械 (株) 製 TEM-37BS 二軸ルーダーへ連続供給した。Co 化合物の添加および酸無水化合物による CEG/AEG の調整は、重合体供給から 4 分後にフィーダーにより定量供給した。

二軸ルーダー内における滞留時間は約 7 分間であった。得られたポリマーはストランド状で水中へ吐出しチップ状にカッティングした。これをポリアミド樹脂組成物 A とする (後期重合工程)。

【0059】実施例 2～9

表 1、2 に示す原料 (ジカルボン酸、ジアミン)、添加剤に変更し、実施例 1 の製造条件に準拠してポリアミド樹脂組成物 H、J、K、L、M、N、O、P を製造した。

【0060】実施例 10

170℃ で溶解した AA に 11.5 g の次亜リン酸ソーダ、1.5 g の酢酸ナトリウムを溶解した AA 混合物を 4764 g/hr の供給量で、60℃ に加熱した MXD を 4428 g/hr の供給量でアミド化工程へ定量供給した。アミド化工程、初期重合工程、後期重合工程は、滞留時間をそれぞれ 30 分、55 分、6 分とした以外は、実施例 1 に準じて製造し、ポリアミド樹脂組成物 G を得た。

【0061】実施例 11～12

表 1、表 2 に示す原料、添加剤に変更し、アミド化工程および初期重合工程の滞留時間を、それぞれ 55 分、70 分とし、実施例 1 に準じて製造を行いポリアミド樹脂組成物 B および C を得た。

【0062】比較例 1 および 2

C/A を 0.975～1.025 の範囲外とした比較例 1 および 2 のポリアミド樹脂組成物 D および E は、触媒のリン化合物量を増加し、更には、アミド化工程、初期重合工程、後期重合工程の滞留時間を、それぞれ 60 分、90 分、8 分に延長したにもかかわらず、得られたポリマーの重合度は低く目的とするポリアミド樹脂は得られなかった。

【0063】比較例 3

加圧式反応釜に 14614 部の AA、13619 部の MXD、16.86 部の次亜リン酸ソーダ、2.23 部の水酸化ナトリウムおよび 23100 部の水を仕込み、釜内を十分窒素置換した。反応釜内を密閉し、45 分間でジャケット温度を 275℃ まで昇温した。釜内圧を 1 MPa に調圧して、水抜きを行いながら反応を続けた。反応温度は水の留出とともに上昇し、昇温開始から 270 分で 240℃ まで達した。この時点で放圧を開始し、60 分間で常圧とした。この間に反応温度は 260℃ まで上昇した。同温度で更に 60 分間反応を続けた後、内容物をストランド状で水中へ吐出しポリアミド樹脂組成物 F を得た。

【0064】比較例 4

表 1、表 2 に示す原料、添加剤に変更し、その他は比較例 3 と同様にしてポリアミド樹脂組成物 I を得た。

【0065】以上の実施例および比較例における、ポリ

アミド樹脂（組成物）の特性、製造時間等は表1に示す。

*【0066】

*【表1】

	ポリアミド樹脂	原 料					樹脂特性			ゲル化時間 (hr)	酸素吸収能 (mmol)	製造時間 (分)
		ジカルボン酸		ジアミン		C/A	溶解粘度 (Rv)	CEG (mg/kg)	AEG (mg/kg)			
		種類	(t%)	種類	(t%)	(t比)						
実施例1	A	AA	100	MXD	100	1	2.27	68	63	13.5	0.25	117
実施例11	B	AA	100	MXD	100	1.005	2.24	70	67	13	0.35	132
実施例12	C	AA	100	MXD	100	0.995	2.18	69	73	15	0.18	132
比較例1	D	AA	100	MXD	100	1.035	1.67	103	95	>20	<0.01	158
比較例2	E	AA	100	MXD	100	0.965	1.7	91	100	>20	0.13	158
比較例3	F	AA	100	MXD	100	1	2.26	63	59	6.0	0.08	435
実施例10	G	AA	100	MXD	100	1	2.33	61	53	14	0.25	91
実施例2	H	SA	100	MXD	100	1	2.28	71	64	14.5	0.35	117
比較例4	I	SA	100	MXD	100	1	2.36	67	61	6.5	0.02	435
実施例3	J	AA	60	MXD	100	1	2.27	69	62	16.5	0.17	117
		SA	40									
実施例4	K	AA	80	MXD	100	1	2.31	68	60	12.5	0.37	117
		IPA	20									
実施例5	L	AA	100	MXD	70	1	2.25	73	67	13	0.20	117
				HMDA	30							
実施例6	M	AA	100	MXD	30	1	2.24	71	68	13.5	0.32	117
				HMDA	70							
実施例7	N	AA	100	MXD	60	1	2.19	73	70	17	0.29	117
				CLM	40							
実施例8	O	AA	100	MXD	35	1	2.15	78	73	19.5	0.27	117
				CLM	65							
実施例9	P	AA	100	MXD	55	1	2.34	67	66	11.5	0.33	117
				PXD	45							

AA: アジピン酸、SA: セバシン酸、IPA: イソフタル酸、MXD: m-キシリレンジアミン
HMDA: ヘキサメチレンジアミン、CLM: ε-カプロラクタム、PXD: p-キシリレンジアミン

【0067】

※ ※【表2】

	ポリアミド樹脂	リン化合物		アルカリ金属化合物		Co化合物		酸無水物		P/Co (原子比)
		種類	リン (ppm)	種類	金属 (ppm)	種類	Co (ppm)	種類	添加量 (mg/kg)	
実施例1	A	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50	CH_3COONa	10	$\text{Co}(\text{OOC} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500	H-OPA	90	0.19
実施例11	B	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100	CH_3COONa	5	$\text{Co}(\text{OOC} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$	800	OPA	90	0.24
実施例12	C	—	—	—	—	$\text{Co}(\text{OOC} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500	H-OPA	50	0
比較例1	D	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	300	CH_3COONa	77	—	25	SCA	90	22.83
比較例2	E	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	400	—	—	—	500	—	—	1.52
比較例3	F	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	200	NaOH	52	—	90	OPA	90	4.23
実施例10	G	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	420	CH_3COONa	53	$\text{Co}(\text{OOC} \cdot \text{C}_7\text{H}_{15})_2$	500	H-OPA	60	1.60
実施例2	H	H_3PO_3	50	$\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7	—	800	OPA	90	0.12
比較例4	I	H_3PO_3	150	KOH	40	—	35	TMA	90	8.15
実施例3	J	—	—	CH_3COONa	20	$\text{Co}(\text{OOC} \cdot \text{C}_7\text{H}_{15})_2$	150	SCA	90	0
実施例4	K	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}$	30	—	—	—	1000	H-OPA	90	0.06
実施例5	L	H_3PO_3	60	$\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	$\text{Co}(\text{OOC} \cdot \text{C}_9\text{H}_{19})_2$	500	SCA	60	0.23
実施例6	M	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30	CH_3COONa	8	—	500	OPA	120	0.11
実施例7	N	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60	CH_3COONa	20	$\text{Co}(\text{OOC} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$	400	SCA	100	0.29
実施例8	O	H_3PO_3	30	CH_3COONa	45	—	800	H-OPA	60	0.10
実施例9	P	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}$	60	CH_3COONa	50	$\text{Co}(\text{OOC} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{23})_2$	500	H-OPA	90	0.23

SCA: 無水コハク酸、H-OPA: ヘキサヒドロ無水フタル酸、OPA: 無水フタル酸、TMA: 無水トリメリット酸

【0068】

【発明の効果】以上の記載から明らかなように、本発明の方法によれば、高品質で、優れた酸素吸収能を有する、遷移金属化合物含有ポリアミド（ポリアミド樹脂組成物）を、高い生産性で製造することができる。

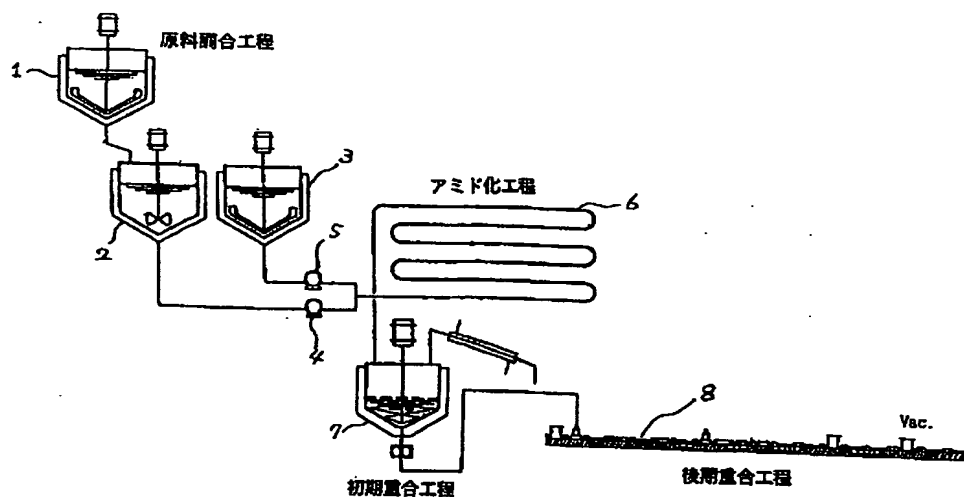
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリアミド樹脂組成物の連続製造プロセスの一実施例を示す。

【符号の説明】

- 40 1 ジカルボン酸の溶解槽
- 2 ジカルボン酸の貯蔵槽
- 3 ジアミンの貯蔵槽
- 4 ジカルボン酸の供給ポンプ
- 5 ジアミンの供給ポンプ
- 6 バイブリアクター
- 7 縦型攪拌槽
- 8 二軸ルーダー

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 健太
 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株
 式会社ポリマー開発センター内

Fターム(参考) 4J001 DA01 DB01 DB04 DC14 DD07
 DD13 EA06 EA08 EA14 EA16
 EB04 EB05 EB06 EB07 EB08
 EB09 EB14 EB34 EB35 EB36
 EB37 EB46 EB71 EC04 EC05
 EC06 EC07 EC08 EC09 EC14
 EC16 EC47 EC48 EE09D
 EE16D EE24D EE27C EE27D
 EE65D EE76D EE77D FA01
 FA03 FB03 FB06 FC03 FC06
 FD01 GA12 GB11 GB16 GE16
 JA12 JB02 JB29